



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102863902 A

(43) 申请公布日 2013.01.09

(21) 申请号 201210351724.1

(22) 申请日 2008.01.31

(30) 优先权数据

11/670,137 2007.02.01 US

(62) 分案原申请数据

200880002578.3 2008.01.31

(71) 申请人 卡伯特微电子有限公司

地址 美国伊利诺伊州

(72) 发明人 罗伯特·瓦卡西 迪内施·卡纳

亚历山大·辛普森

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 宋莉

(51) Int. Cl.

G09G 1/02 (2006.01)

G23F 3/06 (2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 9 页

(54) 发明名称

抛光含钨基材的方法

(57) 摘要

本发明涉及抛光含钨基材的方法,具体地说,本发明提供一种通过使用包含钨蚀刻剂、钨蚀刻抑制剂及水的组合物对含钨基材进行化学机械抛光的方法,其中该钨抛光抑制剂为包含至少一种含有至少一个含氮杂环或叔氮或季氮原子的重复基团的聚合物、共聚物或聚合物共混物。本发明还提供一种特别适于抛光含钨基材的化学机械抛光组合物。

1. 一种化学机械抛光组合物,其包含:
 - (a) 铁离子,
 - (b) 钨蚀刻抑制剂,其中该钨蚀刻抑制剂为包含至少一种含有至少一个含氮杂环或叔氮或季氮原子的重复基团的聚合物、共聚物或聚合物共混物,且其中该钨蚀刻抑制剂以 1ppm 至 1000ppm 的量存在,
 - (c) 二氧化硅,
 - (d) 丙二酸,及
 - (e) 水。
2. 权利要求 1 的化学机械抛光组合物,其中该钨蚀刻抑制剂为聚乙烯基咪唑。
3. 权利要求 2 的化学机械抛光组合物,其中该钨蚀刻抑制剂为聚(1- 乙烯基咪唑)。
4. 权利要求 1 的化学机械抛光组合物,其中该钨蚀刻抑制剂为二烷基胺-表氯醇共聚物。
5. 权利要求 1 的化学机械抛光组合物,其中该钨蚀刻抑制剂为 2, 2'-二氯二乙醚与双[ω -(N, N-二烷基)烷基]脲的共聚物。
6. 权利要求 1 的化学机械抛光组合物,其中该钨蚀刻抑制剂为聚氯化(二烯丙基二甲基铵)。
7. 权利要求 1 的化学机械抛光组合物,其中该钨蚀刻抑制剂包含具有下式的重复单元:

$$[\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{C}(=\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{NR}_3^+]^+$$
 其中 R^1 为氢或甲基, R^2 选自 C_1 - C_{10} 烷基、 C_7 - C_{10} 烷基芳基和 C_6 - C_{10} 芳基,且 n 为 2 至 10 的整数。
8. 权利要求 7 的化学机械抛光组合物,其中该钨蚀刻抑制剂为聚氯化[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基铵或聚溴化[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基铵。
9. 权利要求 8 的化学机械抛光组合物,其中该抛光组合物进一步包含过氧化氢。
10. 权利要求 9 的化学机械抛光组合物,其中铁离子以 0.0002M 至 0.4M 的浓度存在。
11. 权利要求 10 的化学机械抛光组合物,其中该抛光组合物具有 1 至 6 的 pH 值。
12. 权利要求 1 的化学机械抛光组合物,其中该抛光组合物进一步包含过化合物。
13. 权利要求 12 的化学机械抛光组合物,其中该过化合物为过氧化氢。
14. 权利要求 1 的化学机械抛光组合物,其中该抛光组合物进一步包含氨基酸。
15. 权利要求 14 的化学机械抛光组合物,其中该氨基酸为甘氨酸。
16. 权利要求 1 的化学机械抛光组合物,其中铁离子以 0.0002M 至 0.4M 的浓度存在。
17. 权利要求 16 的化学机械抛光组合物,其中铁离子以 0.0002M 至 0.04M 的浓度存在。
18. 权利要求 1 的化学机械抛光组合物,其中该抛光组合物具有 1 至 6 的 pH 值。
19. 权利要求 18 的化学机械抛光组合物,其中该抛光组合物具有 1 至 4 的 pH 值。
20. 权利要求 1 的化学机械抛光组合物,其中该抛光组合物包含:
 - (a) 0.0002M 至 0.4M 的硝酸铁,
 - (b) 1ppm 至 1000ppm 的选自以下的聚合物:聚乙烯基咪唑、二甲胺-表氯醇共聚物、聚[二(2-氯乙基)醚-交替-1,3-双[3-(二甲氨基)丙基]脲]、以及聚氯化[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基铵,

- (c) 过氧化氢,
 - (d) 二氧化硅, 及
 - (e) 水,
- 其中 pH 值为 1 至 6。

抛光含钨基材的方法

[0001] 本申请是中国发明专利申请（发明名称：抛光含钨基材的方法，申请日：2008年1月31日；申请号：200880002578.3）的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及含钨基材的化学机械抛光。本发明还提供一种包含铁离子、聚合物、二氧化硅、丙二酸及水的抛光组合物。

背景技术

[0003] 集成电路由数百万个形成于基板例如硅晶片之中或之上的有源器件构成。这些有源器件以化学及物理方式连接到基板中，并且通过使用多层互连而互相连接形成功能电路。典型的多层互连包括第一金属层、层间介电层、以及有时存在的第三及随后的金属层。层间电介质（诸如掺杂及无掺杂的二氧化硅（ SiO_2 ）和/或低 κ 电介质）用于使不同的金属层电绝缘。当每一个层形成时，通常将该层平坦化以使随后的层形成于新形成的层上。

[0004] 钨越来越多地用作在集成电路器件中形成互连的导电材料。一种在二氧化硅基材上制造平面钨电路迹线的方法称为镶嵌方法（damascene process）。根据该方法，通过常规的干式蚀刻方法将二氧化硅介电表面图案化以形成用于垂直及水平互连的孔及沟槽。用粘着促进层（例如钛或钽）和/或扩散阻挡层（例如氮化钛或氮化钽）涂覆该图案化的表面。然后在粘着促进层和/或扩散阻挡层外涂覆钨层。采用化学机械抛光以减小钨外覆层的厚度、以及任何粘着促进层和/或扩散阻挡层的厚度，直至获得暴露出二氧化硅表面的高出部分的平坦表面。通孔及沟槽仍填充有形成电路互连的导电钨。

[0005] 通常，用于抛光含钨基材的化学机械抛光组合物包含能够蚀刻钨的化合物。这些能够蚀刻钨的化合物（或蚀刻剂）用于将钨转变为软质氧化膜，该膜能够通过机械研磨可控地移除。使用悬浮于液体载体中而形成抛光浆料的研磨剂以及抛光垫进行研磨，或使用固定于抛光垫上的研磨剂进行研磨，其中抛光垫相对于基材（即半导体晶片）的移动（其间有抛光浆料）使得软质氧化膜得以机械移除。然而，蚀刻剂通常能够将钨金属或其氧化物直接转化为可溶形式的钨。在抛光步骤中，移除外覆的钨层以暴露氧化层和实现基材的平坦性。在暴露氧化层之后且在完成抛光工艺之前，沟槽中的钨可由静态蚀刻及研磨剂的机械作用的组合而受到不希望有的侵蚀，从而导致表面凹陷及侵蚀。表面凹陷可损害电路完整性且导致表面不平坦，其可使金属层在器件的随后各层上的沉积变得复杂。已将钨蚀刻抑制剂添加至化学机械抛光组合物中。例如，美国专利 6,273,786 公开了一种化学机械抛光方法，其中包括选自磷酸盐、多磷酸盐、硅酸盐及其混合物的钨腐蚀抑制剂。美国专利 6,083,419 公开了一种包含钨蚀刻抑制剂的化学机械抛光组合物，该钨蚀刻抑制剂为选自不具有氮-氢键的含氮杂环、硫化物及噁唑烷的化合物。

[0006] 然而，这些抑制剂并非总能够有效地防止沟槽内钨的侵蚀。另外，使用高含量的这些钨蚀刻抑制剂可将包含钨层的基材的抛光速率降低至不可接受的低水平。侵蚀不仅为钨蚀刻的作用，而且还为研磨工艺的作用。因此，本领域中仍需要用于化学机械平坦化含钨基

材的组合物及方法,其将提供减少的钨侵蚀且仍保持有效的钨移除速率。本发明提供这样的化学机械抛光组合物及方法。本发明的这些及其它优势以及其它发明特征将从本文中所提供的本发明的描述而明晰。

发明内容

[0007] 本发明提供一种对含钨基材进行化学机械抛光的方法,包括:(i)使含钨基材与抛光垫及化学机械抛光组合物接触,该化学机械抛光组合物包含:(a)钨蚀刻剂,(b)钨蚀刻抑制剂,其中该钨抛光抑制剂以1ppm至1000ppm的量存在,和(c)水;(ii)相对于该基材移动该抛光垫,该基材与该抛光垫之间有该抛光组合物;和(iii)磨除该基材的至少一部分以抛光该基材。该钨蚀刻抑制剂为包含至少一种这样的重复基团的聚合物、共聚物或聚合物共混物,该重复基团含有至少一个含氮杂环或叔氮或季氮原子。本发明还提供一种抛光组合物,其包含:(a)铁离子,(b)钨蚀刻抑制剂,其中该钨蚀刻抑制剂以1ppm至1000ppm的量存在,(c)二氧化硅,(d)丙二酸,和(e)水,其中该钨蚀刻抑制剂如上文所述。

具体实施方式

[0008] 本发明涉及一种抛光含钨基材的方法。该方法包括:(i)使含钨基材与抛光垫及化学机械抛光组合物接触,该化学机械抛光组合物包含:(a)钨蚀刻剂,(b)钨蚀刻抑制剂,其中该钨蚀刻抑制剂以1ppm至1000ppm的量存在,和(c)水;(ii)相对于该基材移动该抛光垫,其间有该抛光组合物;和(iii)磨除该基材的至少一部分以抛光该基材。钨抛光抑制剂为包含至少一种这样的重复基团的聚合物、共聚物或聚合物共混物,该重复基团含有至少一个含氮杂环或叔氮或季氮原子。本发明还提供一种抛光组合物,其包含:(a)铁离子,(b)钨蚀刻抑制剂,其中该钨蚀刻抑制剂如上文所述,(c)二氧化硅,(d)丙二酸,和(e)水。

[0009] 本发明的方法可用于抛光任何合适的含钨基材,诸如半导体基材。通常,本发明的方法用于抛光基材的钨层。例如,本发明的方法可用于抛光与选自以下的基材相关的至少一个钨金属层:硅基材、TFT-LCD(薄膜晶体管液晶显示器)玻璃基材、GaAs 基材、以及与集成电路、薄膜、多层半导体(multiple level semiconductor)、晶片等相关的其它基材。

[0010] 化学机械抛光组合物包含钨蚀刻剂。钨蚀刻剂可为任何合适的蚀刻钨的化合物或离子性物质。本文中所用术语“蚀刻钨的化合物或离子性物质”是指通过将固体钨金属变为可溶性钨腐蚀产物而腐蚀钨的化合物或离子性物质。蚀刻钨的化合物或离子性物质可包括一种或多种与钨金属或其氧化物反应以形成可溶性钨腐蚀产物的组分。通常,腐蚀过程为氧化过程,其中电子从固体钨金属转移至蚀刻钨的化合物或离子性物质,以形成氧化态比固体钨金属或其氧化物的氧化态高的钨物质。

[0011] 蚀刻钨的化合物的实例包括,但不限于,氧化剂、含氟试剂及有机酸(诸如草酸及丙二酸)。蚀刻钨的化合物合意地包含至少一种具有合适的氧化电位的金属离子。优选地,蚀刻剂为铁离子,其可通过任何合适的含有铁离子的化合物(例如,在水中离解以提供铁离子的化合物,诸如硝酸铁)提供。

[0012] 合意地,蚀刻剂(诸如铁离子)以0.0002M或更大(例如,0.001M或更大,或0.005M或更大,或0.01M或更大)的浓度存在于化学机械抛光组合物中。优选地,蚀刻剂(诸如铁离子)以0.4M或更小(例如,0.2M或更小,或0.1M或更小)的浓度存在。

[0013] 化学机械抛光组合物包含钨蚀刻抑制剂。钨蚀刻抑制剂为抑制固体钨金属或其氧化物转化为可溶性钨化合物并允许该组合物将钨转化为能够通过研磨可控地移除的软质氧化膜的化合物。在本发明的范围内可用作钨蚀刻抑制剂的化合物的种类包括：包含含有至少一个含氮杂环的重复基团的聚合物，及包含含有至少一个叔氮或季氮原子的重复基团的聚合物。含有至少一个含氮杂环的聚合物的优选实例包括含有咪唑环的聚合物。含有叔氮或季氮原子的聚合物的优选实例包括二烯丙基二烷基铵盐的聚合物、包含含有季铵取代基的（甲基）丙烯酸酯重复单元的聚合物、以及烷基化胺单体与非离子型单体的共聚物。

[0014] 本文所用术语咪唑是指具有两个氮原子及三个碳原子的 5 元环状结构，其中这些氮原子在该环的 1 位及 3 位上，这些碳原子在该环的 2 位、4 位及 5 位上。

[0015] 钨蚀刻抑制剂可为含有含氮杂环的任何聚合物。在一个实施方式中，钨蚀刻抑制剂为包含咪唑环的聚合物。该聚合物可为仅含有含咪唑的重复单元的聚合物或共聚物，或者可为含有一种或多种含咪唑的重复单元及其它重复单元（包括但不限于乙烯、丙烯、氧化乙烯、氧化丙烯、苯乙烯、表氯醇、及其混合物）的共聚物。该共聚物可为无规共聚物、交替共聚物、周期性共聚物、嵌段共聚物（例如，AB、ABA、ABC 等）、接枝共聚物或梳状共聚物。

[0016] 咪唑环的连接位置可为咪唑环的 1 位、2 位或 4 位。当咪唑环以 2 位或 4 位与聚合物连接时，本领域中熟知两个环氮原子中的一个可带有氢原子或另外的官能团，例如烷基或芳基。当咪唑环任选地在环氮上被烷基取代时，咪唑环可进一步季铵化，即，经烷基取代的环氮可与四个碳原子键接且具有正电荷。此外，咪唑环可在任何空位（open position）处被额外的官能团进一步取代或者可像在例如苯并咪唑中那样与第二个环稠合。在一个优选实施方式中，包含咪唑环的聚合物为得自 1- 乙烯基咪唑的聚合的聚合物，例如聚（1- 乙烯基咪唑）。

[0017] 在另一实施方式中，钨蚀刻抑制剂包括含有叔氮或季氮原子的聚合物。该聚合物可由含有叔氮或季氮原子的单一重复基团组成，或者可为含有一种或多种这样的重复单元以及其它重复单元（包括但不限于乙烯、丙烯、氧化乙烯、氧化丙烯、苯乙烯、表氯醇、2, 2' - 二氯乙基醚及其混合物）的共聚物。由含有叔氮或季氮原子的重复基团组成的聚合物的合适的实例为二烯丙基二烷基胺盐的聚合物。二烯丙基二烷基胺盐的优选实例包括氯化二烯丙基二甲基铵及聚溴化二烯丙基二甲基铵。钨蚀刻抑制剂可包括含有一种或多种含有叔氮或季氮原子的重复基团及一种或多种非离子型单体的共聚物。该共聚物可为无规共聚物、交替共聚物、周期性共聚物、嵌段共聚物（例如，AB、ABA、ABC 等）、接枝共聚物或梳状共聚物。钨蚀刻抑制剂可为二烷基胺 - 表氯醇共聚物。二烷基胺 - 表氯醇共聚物的优选实例为聚（二甲胺 - 共 - 表氯醇）。含有叔氮或季氮原子的聚合物还可为 2, 2' - 二氯乙基醚与双 [ω - (N, N- 二烷基) 烷基] 脲的共聚物。包含一种或多种含有叔氮或季氮原子的重复基团及一种或多种非离子型单体的优选共聚物为聚 [二 (2- 氯乙基) 醚 - 交替 - 1, 3- 双 [3- (二甲氨基) 丙基] 脲]。

[0018] 在另一实施方式中，钨蚀刻抑制剂包含丙烯酸酯主链且包含含有式 $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{C}(=\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{NR}_2^3]^+$ 的重复单元的聚合物，其中 R^1 为氢或甲基， R^2 选自 C_1 - C_{10} 烷基、 C_7 - C_{10} 烷基芳基及 C_6 - C_{10} 芳基，且 n 为 2 至 10 的整数。如本领域技术人员所理解的，该聚合物包含阴离子以为该聚合物提供电中性。这些阴离子可为任何合适的阴离子，优选这些阴离子选自卤素离子、磺酸根、硫酸根、磷酸根、碳酸根等。优选地， R^1 为氢或甲基， R^2 选自 C_1 - C_6 烷基，

且 n 为 2 至 6 的整数。更优选地,基于丙烯酸酯的钨蚀刻抑制剂选自聚氯化 [2-(丙烯酸氧基)乙基]三甲基铵、聚氯化 [2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基铵、聚氯化 [2-(丙烯酸氧基)丙基]三甲基铵及聚氯化 [2-(甲基丙烯酰氧基)丙基]三甲基铵。

[0019] 钨蚀刻抑制剂可具有任何合适的分子量。通常,钨蚀刻抑制剂的分子量为 500 道尔顿或更大(例如,1000 道尔顿或更大,或 2500 道尔顿或更大,或 5000 道尔顿或更大)。优选地,钨蚀刻抑制剂的分子量为 250,000 道尔顿或更小(例如,200,000 道尔顿或更小,或 100,000 道尔顿或更小,或 50,000 道尔顿或更小)。更优选地,钨蚀刻抑制剂的分子量为 2500 道尔顿至 200,000 道尔顿(例如,5000 道尔顿至 100,000 道尔顿,或 10,000 道尔顿至 50,000 道尔顿)。

[0020] 钨蚀刻抑制剂可包含本发明的一种或多种钨蚀刻抑制剂的聚合物共混物。本领域中已知许多将聚合物共混的方法。一种合适的方法是两种或更多种聚合物的共挤出。其它方法涉及聚合物的分批混合。任何合适的方法均可用于制造作为聚合物共混物的钨蚀刻抑制剂。

[0021] 钨蚀刻抑制剂合意地在使用点以 1ppm 或更多(例如,5ppm 或更多,或 10ppm 或更多,或 50ppm 或更多)的量存在于化学机械抛光组合物中。钨蚀刻抑制剂合意地在使用点以 1000ppm 或更少(例如,800ppm 或更少,或 600ppm 或更少,或 400ppm 或更少)的量存在于抛光组合物中。本文所用术语“使用点”是指抛光组合物施加到基材表面(例如抛光垫或基材表面自身)上的点。

[0022] 尽管不希望受任何特定理论的束缚,但据信聚合物钨蚀刻抑制剂以允许钨金属转化为软质氧化膜、同时抑制钨或其氧化物直接溶解的方式与钨金属表面相互作用,且进一步用于减少或显著减少由于钨金属自身的机械研磨产生的侵蚀。聚合物钨蚀刻抑制剂可起到在基材的化学机械抛光期间调节基材上钨的机械侵蚀的在钨金属表面上的保护膜的作用。

[0023] 化学机械抛光组合物任选地包含研磨剂。该研磨剂可为任何合适的研磨剂,其中的许多在本领域中是已知的。合适的研磨剂为金属氧化物研磨剂。优选地,研磨剂选自氧化铝、二氧化铈、二氧化硅、二氧化钛、氧化锆及其混合物。更优选地,研磨剂为二氧化硅。二氧化硅可为任何合适形式的二氧化硅。可用形式的二氧化硅包括但不限于热解二氧化硅、沉淀二氧化硅及缩聚二氧化硅。适用于本发明中的研磨剂颗粒合意地具有 20nm 至 500nm 的平均粒度(例如,平均粒径)。优选地,研磨剂颗粒具有 70nm 至 300nm(例如,100nm 至 200nm)的平均粒度。

[0024] 当研磨剂存在于化学机械抛光组合物中且悬浮于水中时,在抛光组合物中可存在任何合适的量的研磨剂。通常 0.1 重量%或更多(例如,0.2 重量%或更多,或 0.3 重量%或更多)的研磨剂将存在于抛光组合物中。抛光组合物中研磨剂的量通常为 10 重量%或更少,且更通常为 5 重量%或更少(例如,3 重量%或更少)。

[0025] 研磨剂颗粒优选是胶体稳定的。术语胶体是指研磨剂颗粒在液体载体中的悬浮体。胶体稳定性是指该悬浮体随时间的维持性。在本发明的范围内,若在将该研磨剂置于 100ml 量筒中且让其无搅动地静置 2 小时的时间时,量筒底部 50ml 中的颗粒浓度([B],以 g/ml 为单位)与量筒顶部 50ml 中的颗粒浓度([T],以 g/ml 为单位)之间的差除以研磨剂组合物中初始颗粒浓度([C],以 g/ml 为单位)所得的值小于或等于 0.5(即, $\frac{[B]-[T]}{[C]}$ /

[C] ≤ 0.5), 则认为研磨剂是胶体稳定的。更优选地, [B]-[T]/[C] 的值小于或等于 0.3, 且最优选小于或等于 0.1。

[0026] 化学机械抛光组合物任选地包含过化合物(per-compound)。过化合物(如 Hawley's Condensed Chemical Dictionary 所定义的那样)为含有至少一个过氧基(-O-O-)的化合物或含有处于其最高氧化态的元素的化合物。含有至少一个过氧基的化合物的实例包括但不限于过氧化氢及其加合物, 诸如脲过氧化氢及过碳酸盐; 有机过氧化物, 诸如过氧化苯甲酰、过氧乙酸、二叔丁基过氧化物; 单过硫酸盐(SO_5^{2-})、二过硫酸盐($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)及过氧化钠。优选地, 过化合物为过氧化氢。

[0027] 当过化合物存在于化学机械抛光组合物中时, 过化合物可以任何合适的量存在。过化合物优选占该组合物的 10 重量%或更少(例如, 8 重量%或更少, 或 6 重量%或更少)。

[0028] 化学机械抛光组合物合意地具有为 9 或更小(例如, 8 或更小, 或 6 或更小, 或 4 或更小)的 pH 值。优选地, 抛光组合物具有 1 或更大的 pH 值。甚至更优选地, 抛光组合物具有 1 至 4 的 pH 值。抛光组合物任选地包含 pH 值调节剂, 例如硝酸或氢氧化钾。抛光组合物任选地包含 pH 值缓冲体系, 例如邻苯二甲酸氢钾。这些 pH 值缓冲体系是本领域中公知的。

[0029] 化学机械抛光组合物任选地包含稳定剂。众所周知在不使用稳定剂的情况下, 过氧化氢及其它过化合物在许多金属离子的存在下不稳定。在不存在稳定剂的情况下, 一种或多种金属离子可与过化合物以使过化合物随时间分解的方式进行反应。稳定剂还可与本发明组合物中蚀刻钨的化合物相互作用且降低蚀刻剂的有效性。因此, 稳定剂的选用及用量的选择可以是重要的且可以影响抛光组合物的有效性。

[0030] 可用的稳定剂包括但不限于磷酸、有机酸(例如, 丙二酸、柠檬酸、己二酸、草酸、邻苯二甲酸及乙二胺四乙酸)、腈、以及能够与金属离子结合且降低其与过氧化物的反应性的其它配体。应理解前述酸可以盐(例如金属盐、铵盐等)、酸或其偏盐的形式存在。例如, 丙二酸盐包括丙二酸及其单盐和二盐。优选的稳定剂选自丙二酸、柠檬酸、己二酸、草酸及其混合物。特别优选的稳定剂是丙二酸。

[0031] 稳定剂可以任何合适的量存在于化学机械抛光组合物中。合意地, 稳定剂的量是基于组合物中存在的钨蚀刻剂的量。优选地, 稳定剂的量为 1 摩尔当量或更多(例如 2 摩尔当量或更多)。稳定剂的量通常为小于 5 摩尔当量。

[0032] 化学机械抛光组合物任选地进一步包含一种或多种其它添加剂。这样的添加剂包括任何合适的表面活性剂和/或流变调节剂, 包括粘度增强剂及促凝剂(例如聚物流变调节剂, 诸如氨基甲酸酯聚合物)、包含一种或多种丙烯酸类子单元的丙烯酸酯(例如乙烯基丙烯酸酯及苯乙烯丙烯酸酯)、和其聚合物、共聚物及寡聚物、及其盐。合适的表面活性剂包括例如阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、阴离子聚电解质、阳离子聚电解质、非离子型表面活性剂、两性表面活性剂、氟化表面活性剂、其混合物等。

[0033] 化学机械抛光组合物可通过任何合适的技术制造, 其中的许多是本领域技术人员已知的。例如, 钨蚀刻剂及钨蚀刻抑制剂可在将抛光组合物施加到含钨基材上之前组合于水中, 或者它们可在基材抛光之前或期间单独地施加到抛光垫或基材上。通常, 抛光组合物的各组分可通过以任何次序组合各成分来制备。本文中所用术语“组分”包括单独的成分(例如酸、碱等)以及各成分(例如酸、碱、表面活性剂等)的任何组合。

[0034] 例如, 钨蚀刻剂及钨蚀刻抑制剂可以预定浓度组合于水中且混合, 直至这些组分完全溶解。若使用研磨剂的浓分散体的话, 则可添加研磨剂的浓分散体, 且将混合物稀释以得到研磨剂在最终抛光组合物中的所需浓度。任选地, 过化合物、稳定剂及其它添加剂可在抛光组合物的制备过程中的任何时刻 (例如, 在添加钨蚀刻剂及钨蚀刻抑制剂之前或之后, 以及 (若需要研磨剂的话) 在添加研磨剂之前或之后) 添加至抛光组合物中, 且通过能够将添加剂引入到抛光组合物中的任何方法进行混合。若需要, 混合物可在使用前进行过滤以除去大微粒污染物 (诸如污物或包装材料)。

[0035] 抛光组合物可在使用前制备, 其中将一种或多种组分诸如过化合物刚好在使用前 (例如, 在使用前 1 分钟内, 或在使用前 5 分钟内, 或在使用前 1 小时内, 或在使用前 24 小时内, 或在使用前 7 天内) 添加至抛光组合物中。例如, 钨蚀刻抑制剂可在钨蚀刻剂的存在下或在过化合物的存在下分解。在此情况下, 钨蚀刻抑制剂可在使用前 (例如, 在使用前 1 分钟内, 或在使用前 5 分钟内, 或在使用前 1 小时内, 或在使用前 24 小时内, 或在使用前 7 天内) 直接添加至抛光组合物中。

[0036] 化学机械抛光组合物可以包含钨蚀刻剂及钨蚀刻抑制剂的单包装体系供应。任选的组分诸如研磨剂和 / 或过化合物可置于第二或第三容器中。此外, 第一或第二容器中的组分可为干燥形式, 而相应容器中的组分可为含水分散体的形式。若过化合物为固体, 则其可以干燥形式或作为含水混合物供应。过化合物可与抛光组合物的其它组分分开供应。抛光组合物组分的其它两个容器、或三个容器或多个容器的组合在本领域技术人员知识范围内。

[0037] 化学机械抛光组合物优选包含 0.4M 或更少的硝酸铁或铁离子、1000ppm 或更少的选自聚乙烯基咪唑、二甲胺-表氯醇共聚物和聚 [二 (2-氯乙基) 醚-交替-1, 3-双 [3-(二甲氨基) 丙基] 脲] 的聚合物、过氧化氢、二氧化硅及水, 其中 pH 值为 1 至 6。更优选地, 化学机械抛光组合物包含 0.2mM 至 0.4M 的铁离子、1ppm 至 1000ppm 的选自聚乙烯基咪唑、二甲胺-表氯醇共聚物、聚 [二 (2-氯乙基) 醚-交替-1, 3-双 [3-(二甲氨基) 丙基] 脲]、聚氯化 (二烯丙基二甲基铵)、聚氯化 [2-(甲基丙烯酰氧基) 乙基] 三甲基铵的聚合物、0.2 重量% 至 3 重量% 的二氧化硅、0.1 重量% 至 10 重量% 的过氧化氢、以及水。指定组分的所述浓度是指在使用点处的浓度。

[0038] 在化学机械抛光含钨基材 (诸如半导体晶片) 的方法中, 通常在受控的化学、压力、速率及温度条件下在抛光组合物的存在下按压基材使之抵靠着抛光垫。基材与垫的相对运动可以是圆形、椭圆形或线性的。通常, 基材与垫的相对运动是圆形的。

[0039] 在本发明的方法中可使用任何合适的抛光垫。合适的抛光垫包括例如编织及非编织抛光垫。此外, 合适的抛光垫可包含具有不同密度、硬度、厚度、压缩性、压缩回弹能力及压缩模量的任何合适的聚合物。合适的聚合物包括例如聚氯乙烯、聚氟乙烯、尼龙、碳氟化合物、聚碳酸酯、聚酯、聚丙烯酸酯、聚醚、聚乙烯、聚酰胺、聚氨酯、聚苯乙烯、聚丙烯、其共形成产物、及其混合物。

[0040] 本发明还提供一种抛光组合物, 其包含铁离子、钨蚀刻抑制剂、二氧化硅、丙二酸及水, 其中该钨蚀刻抑制剂为包含至少一种这样的重复基团的聚合物、共聚物或聚合物共混物, 该重复基团包含至少一个含氮杂环或叔氮或季氮原子, 其中该钨蚀刻抑制剂在使用点处以 1ppm 至 1000ppm 的量存在。该抛光组合物的其它特征 (例如, 铁离子的量、二氧化

硅的量、丙二酸的量、pH 值及其它合适的添加剂) 与上文针对可用在本发明方法中的化学机械抛光组合物所列举的相同。

[0041] 抛光组合物可例如通过以下步骤用于抛光任何合适的基材:(a) 使基材与化学机械抛光组合物及抛光垫接触,(b) 相对于该基材移动该抛光垫,其间有该化学机械抛光组合物,和(c) 磨除该基材的至少一部分以抛光该基材。化学机械抛光组合物尤其可用于上述的本发明方法中。

[0042] 以下实施例进一步说明本发明,但当然不应理解为以任何方式限制其范围。

[0043] 实施例 1

[0044] 该实施例比较在将可用于本发明方法中的抛光组合物(即包含咪唑的组合物)以及对照组合物暴露于含钨基材时所观测到的静态蚀刻速率。

[0045] 将类似的平坦钨晶片暴露于六种不同的组合物(组合物 1A、1B、1C、1D、1E 及 1F)中。各组合物包含 0.5 重量% 二氧化硅、0.4143 重量% 的 10 重量% 硝酸铁水溶液(即 0.0017M 硝酸铁)及 320ppm 在水中的丙二酸,并具有 2.3 的 pH 值。组合物 1A(对照)不含任何其它组分。组合物 1B、1C 及 1D(对比)另外分别含有 100ppm、500ppm 及 1000ppm 的咪唑。相反,组合物 1E 及 1F(本发明)分别含有 100ppm 及 125ppm 的聚乙烯基咪唑。

[0046] 将平坦钨晶片在 43.3°C 的各组合物中浸渍 5 分钟,且通过测量晶片厚度的变化且将该厚度变化除以 5 来确定各组合物的钨静态蚀刻速率(以埃/分钟计)。结果总结于表 1 中。

[0047] 表 1:钨蚀刻速率

组合物	蚀刻速率(Å/min)
1A(对照)	255.8
1B(对比)	192.2
1C(对比)	202.4
1D(对比)	198.9
1E(本发明)	161.5
1F(本发明)	138.4

[0048] 从表 1 中列出的数据可明显看出,与对照组合物即组合物 1A 相比,分别含有 100ppm 及 125ppm 聚乙烯基咪唑的组合物 1E 及 1F 显示静态蚀刻速率分别降低了 37% 及 46%,与对照组合物即组合物 1A 相比,分别含有 100ppm、500ppm 及 1000ppm 咪唑的组合物 1B、1C 及 1D 显示静态蚀刻速率分别降低了 25%、21% 及 22%。这些结果证实,与含有咪唑的组合物及对照组合物相比,本发明的含有钨蚀刻抑制剂的抛光组合物显示出显著更少的静态蚀刻。

[0050] 实施例 2

[0051] 该实施例证实由于本发明的抛光组合物中添加了钨蚀刻抑制剂而产生的对图案化的含钨晶片的侵蚀的影响。

[0052] 使用包含上覆于经 Ti/TiN 阻挡层覆盖的图案化二氧化硅上的钨的类似基材作

为测试基材。图案内沟槽的宽度为 2 微米,沟槽之间的二氧化硅的宽度为 2 微米,且图案密度为 50%。使用市售抛光工具来以各组合物抛光基材。抛光参数如下:抛光副载体(subcarrier)压力为 21.5kPa(3.125psi),背压为 21.5kPa(3.125psi),工作台(table)速度为 100rpm,载体速度为 55rpm,环压力为 19.0kPa(2.77psi),抛光组合物输送速率为 150ml/min,且使用 IC 1000K-grooved/Suba IV 抛光垫进行离位垫修整(ex-situ pad conditioning)。

[0053] 使用六种不同的组合物来化学机械抛光基材(组合物 2A、2B、2C、2D、2E 及 2F)。各组合物包含 0.5 重量%二氧化硅、0.4143 重量%的 10 重量%硝酸铁水溶液(即 0.0017M 硝酸铁)及 320ppm 在水中的丙二酸,且具有 2.3 的 pH 值。组合物 2A(对照)不含任何其它组分。组合物 2B(对比)另外含有 100ppm 的咪唑。组合物 2C(本发明)另外含有 100ppm 的聚(1-乙烯基咪唑)。组合物 2D(本发明)另外含有 70ppm 的聚(二甲胺-共-表氯醇)。组合物 2E(本发明)另外含有 100ppm 的聚[二(2-氯乙基)醚-交替-1,3-双[3-(二甲氨基)丙基]脲]。组合物 2F(本发明)另外含有 100ppm 的聚氯化(二烯丙基二甲基铵)。

[0054] 以终点加上 20% 的过度抛光对基材进行抛光。使用与基材表面平行的平面作为参照,以图案内氧化硅的高度与图案外氧化硅的高度的差来确定侵蚀。结果总结于表 2 中。

[0055] 表 2:侵蚀量

组合物	侵蚀(Å)
2A(对照)	277.4
2B(对比)	376.8
2C(本发明)	-8
2D(本发明)	34.6
2E(本发明)	91.2
2F(本发明)	49

[0056] 从表 2 中列出的数据可明显看出,与对照组合物即组合物 2A 相比,组合物 2B(对比)显示侵蚀增加了约 36%。组合物 2C(本发明)显示基本上没有侵蚀。与对照组合物即组合物 2A 相比,组合物 2D、2E 及 2F(本发明)显示侵蚀分别减少了约 87%、67% 及 82%。这些结果证实,通过使用本发明的抛光组合物可显著减少含钨层的侵蚀。

[0057] 实施例 3

[0058] 该实施例证实由于本发明的抛光组合物中添加了钨蚀刻抑制剂而产生的对图案化的含钨晶片的侵蚀的影响。

[0059] 使用包含上覆于经 Ti/TiN 阻挡层覆盖的图案化二氧化硅上的钨的类似基材作为测试基材。各测试基材包含由沟槽宽度、沟槽之间的二氧化硅宽度及图案密度表征的 9 个不同图案的区域。9 个图案中的每一个的特征列于表 3 中。使用市售抛光工具来以各组合物抛光基材。抛光参数如下:基材对于抛光垫的下压力为 22.2kPa(3.2psi),工作台速度为 100rpm,抛光组合物流动速率为 150mL/min,且使用聚氨酯化学机械抛光垫。

[0060] 使用四种不同的组合物来化学机械抛光基材(组合物 3A、3B、3C 及 3D)。各组合

物包含 0.5 重量 % 二氧化硅、0.4143 重量 % 的 10 重量 % 硝酸铁水溶液（即 0.0017M 硝酸铁）、320ppm 在水中的丙二酸及 4 重量 % 过氧化氢，且具有 2.3 的 pH 值。组合物 3A（对照）不含任何其它组分。组合物 3B（本发明）另外含有 300ppm 的具有 50,000 的分子量的聚氯化 [2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基铵。组合物 3C（本发明）另外含有 200ppm 的具有 200,000 的分子量的聚氯化 [2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基铵。组合物 3D（本发明）另外含有 110ppm 的聚氯化二烯丙基二甲基铵。

[0062] 以终点加上 20% 的过度抛光对基材进行抛光。使用与基材表面平行的平面作为参照，以图案内氧化硅的高度与图案外氧化硅的高度的差来确定侵蚀。在 9 个图案区域中的每一个处所呈现的侵蚀总结于表 3 中。

[0063] 表 3:侵蚀量

[0064]

图案	1	2	3	4	5	6	7	8	9
沟槽宽度 (μm)	0.18	0.25	0.5	1	2	5	3	1.5	3
SiO ₂ 宽度 (μm)	0.18	0.25	0.5	1	2	5	7	0.5	1
密度	50%	50%	50%	50%	50%	50%	30%	75%	75%
组合物	侵蚀(\AA)								
3A(对照)	315	233	118	214	263	241	76	628	683
3B(本发明)	108	76	25	61	84	87	45	323	349
3C(本发明)	135	99	50	51	47	53	35	233	225
3D(本发明)	327	243	159	174	188	170	60	517	517

[0065] 从表 3 中列出的数据可明显看出，根据本发明含有钨蚀刻抑制剂的抛光组合物 3B、3C 及 3D 在所研究的所有基材图案的抛光中显示出比对照抛光组合物显著更少的侵蚀。例如，就包含被 1 微米的二氧化硅区域隔开的 1 微米沟槽且具有 50% 的图案密度的基材图案而言，与对照组合物即组合物 3A（对照）相比，组合物 3B、3C 及 3D（本发明）显示侵蚀分别减少约 71%、76% 及 23%。这些结果证实，通过使用本发明的抛光组合物可显著减少含钨层的侵蚀。